

13

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/085036 A2

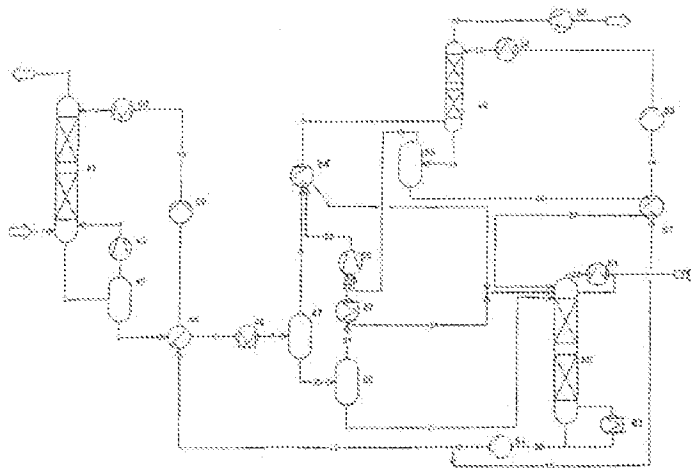
(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B01D 53/14  
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003085  
(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. März 2004 (24.03.2004)  
(25) Einreichungssprache: Deutsch  
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch  
(30) Angaben zur Priorität:  
103 13 438.7 26. März 2003 (26.03.2003) DE  
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): UHDE GMBH [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15,  
44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und  
(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): MENZEL, Johannes  
[DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrop (DE).  
(74) Anwälte: DABRINGHAUS, Walter usw.; Rosa-Luxem-  
burg-Strasse 18, 44141 Dortmund (DE).  
(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,

(Fortsetzung auf der nächsten Seite)

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE AND CO<sub>2</sub> FROM CRUDE GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN ENTFERNUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF UND CO<sub>2</sub> AUS  
ROH GAS



(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective removal of hydrogen sulphide, organic sulphur constituents and CO<sub>2</sub> from crude gas, using a first and a second absorption stage (41 and 49) for separating essentially pure CO<sub>2</sub>. The aim of the invention is to provide a solution enabling hydrogen sulphide and organic sulphur compounds, inter alia, to be removed as selectively as possible. To this end, the absorbent from the first absorption stage (41), enriched with hydrogen sulfide and CO<sub>2</sub>, inter alia, is pre-heated in a heat exchanger (44) at an increased pressure, with the hot, regenerated solution (12) from the desorption stage (50), and is then expanded in a high-pressure flash container (47) at the selected higher pressure. The gas flow released at the increased pressure is cooled in a condenser (48), and is then supplied to the second absorption stage (49) in which the sulphur constituents are fully removed by means of a partial flow of the regenerated absorbent (15,16,17) from the desorption stage (50). The absorbent from the second absorption stage (49) is redirected (26/27) into the desorption stage (50).

(57) Zusammenfassung: Mit einem Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoffen, organischen Schwefelkomponenten und CO<sub>2</sub> aus Rohgasen, unter Verwendung einer ersten und einer zweiten Absorptionsstufe (41 bzw. 49) zur Abtrennung von im wesentlichen reinem CO<sub>2</sub> soll eine Lösung geschaffen werden, mit der u.a. Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen möglichst selektiv entfernbar sind. Dies wird dadurch erreicht, daß das von der ersten Absorptionsstufe (41) kommende, u.a. mit Schwefelwasserstoff und CO<sub>2</sub>

WO 2004/085036 A2



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US*

(84) *Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):* ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts*

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer ii) für den folgenden Bestimmungsstaat US*

angereicherte Absorptionsmittel bei einem erhöhten Druck mit der von der Desorptionsstufe (50) kommenden heißen, regenerierten Lösung (12) in einem Wärmetauscher (44) vorgewärmt und dann bei dem gewählten höheren Druck in einem Hochdruck-Flashbehälter (47) entspannt wird, wobei der bei dem erhöhten Druck freiwerdende Gasstrom in einem Kondensator (48) gekühlt und dann der zweiten Absorptionsstufe (49) zugeführt wird, in der die Schwefelkomponenten mittels eines Teilstromes des von der Desorptionsstufe (50) kommenden regenerierten Absorptionsmittels (15,16,17) vollständig entfernt werden, wobei das Absorptionsmittel aus der zweiten Absorptionsstufe (49) in die Desorptionsstufe (50) zurückgeführt (26/27) wird.

"Verfahren zur selektiven Entfernung von  
Schwefelwasserstoff und CO<sub>2</sub> aus Rohgas"

Die Erfindung richtet sich auf ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoff, organischen Schwefelkomponenten und CO<sub>2</sub> aus Roh-Erdgas der im Oberbegriff des Anspruches 1 angegebenen Gattung, wie es beispielsweise in der DE-199 45 326-A1 oder der Publikation "Acid and Sour Gas Treating Processes", Gulf Publishing Company", ISBN 0-87201-839-3, dort beispielsweise im Abschnitt "Gas Treating with a Physical Solvent", Seite 21, Fig. 6, beschrieben ist.

Wertstoffhaltige Gase, wie beispielsweise Erdgas oder Synthesegas, enthalten u.a. säurebildende Verunreinigungen, wie CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, COS, CS<sub>2</sub> und/oder Mercaptane sowie HCN, die wegen der weiteren Nutzung der Gase entfernt werden müssen. Gesetzliche Bestimmungen zwingen nicht nur zur Senkung des Schwefelausstoßes, sondern auch der CO<sub>2</sub>-Anteile, die darüber hinaus den Heizwert absenken. Verunreinigungen können störende Katalysatorgifte darstellen, Korrosionen hervorrufen u. dgl. mehr. Um Schwefelwasserstoffe zu entfernen, kann man chemische Absorptionsmittel, wie Ethanolamin, Alkali-Salzlösungen u.a., einsetzen oder aber auch physikalische Absorptionsmittel, wie z.B. Selexol, Propylencarbonat, Methanol u.a., wobei durch physikalische Absorptionsmittel auch noch organische Schwefelkomponenten entfernt werden können.

Durch Wahl und Einsatz eines selektiven Absorptionsmittels läßt sich bereits eine recht gute Selektivität der Entfernung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen in bezug auf Kohlendioxid erzielen. Als selektiv wirkende Absorptionsmittel werden sowohl chemisch wirkende Absorptionsmittel, wie z.B. selektive Amine, als auch physikalische Absorptionsmittel, wie z.B. Selexol, Puriol, Genosorb oder Morphysorb, genutzt. Diese Selektivität reicht je-

doch nicht aus, wenn ein besonders ungünstiges Verhältnis von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen zu Kohlendioxid im Einsatzgas zu einem Sauer gas mit einem so geringen Gehalt an Schwefelkomponenten führt, daß das Sauer gas nicht mehr in einer Claus-Anlage verarbeitet werden kann.

Die chemischen Absorptionsmittel und deren Einsatz werden beispielsweise in der US-4 112 051 (Sartori et al) beschrieben. Gegenüber diesen chemisch aktive Lösungsmittel einsetzenden Verfahren richtet sich die vorliegende Erfindung insbesondere auf chemisch nicht aktive Absorptionsmittel zum einen, um möglichst reines  $\text{CO}_2$  als Wertstoff zu gewinnen, und zum anderen mit Sauer gas bzw. Gas zum Einsatz in einem Claus-Prozeß mit den dort benötigten Qualitätsmerkmalen zu gewinnen. In der Regel wird das von der Absorptionsmittel-Regeneration kommende Sauer gas in einer Claus-Anlage zu Schwefel weiterverarbeitet. Dabei wirkt sich das im Sauer gas enthaltene Kohlendioxid nachteilig auf diesen Claus-Prozeß aus, da Kohlendioxid als Ballaststoff den Prozeßgasstrom in der Claus-Anlage erhöht, was eine entsprechende Erhöhung der Anlagekapazitäten nötig macht. Des weiteren läßt sich eine Claus-Anlage mit einem Sauer gas, das weniger als 10 Vol.-% an  $\text{H}_2\text{S}$  enthält, technisch nicht mehr wirtschaftlich betreiben.

Um ein derartig "schwaches" Sauer gas in einer Claus-Anlage zu verarbeiten, sind daher zusätzliche Maßnahmen notwendig. In der Regel erfolgt die Aufkonzentration der Schwefelkomponenten dadurch, daß die im niedrig konzentrierten Sauer gas enthaltenen Schwefelkomponenten mittels einer zweiten Absorptionskolonne nach eventuell zusätzlicher Verdichtung mit regenerierter Absorptionslösung noch einmal entfernt werden, wobei aufgrund der bereits besseren Verhältnisse von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen in bezug

- 3 -

auf Kohlendioxid im Sauergas aus der ersten Absorptionsstufe eine entsprechend höhere Konzentration von Schwefelkomponenten im Sauergas der zweiten Absorptionsstufe erzielt wird. Diese Vorgehensweise ist jedoch sehr energie- und investitionskostenaufwendig, da der gesamte Sauergasstrom aus der ersten Absorptionsstufe zuerst auf den notwendigen Absorptionsdruck gebracht werden muß.

Andere Möglichkeiten zur Behandlung von Sauergasen, die einen geringen Gehalt an Schwefelkomponenten aufweisen, wie die Schwefelgewinnung durch direkt-oxidative Prozesse oder die Erzeugung von Schwefelsäure etc., führen zu großen Prozeßgasmengenströmen und damit auch zu großen Prozeßanlagen.

In der Patentschrift US-5 240 476 (Hegarty) wird die Koabsorption im Zusammenhang mit der Brenngasreinigung in einem auf der Kohlevergasung basierenden, mit kombinierter Gas- und Dampfturbine arbeitenden Kraftwerk angesprochen. Zur Regeneration der beladenen Waschlösung wird diese nahezu auf Umgebungsdruck entspannt, wodurch ein erster Teil des durch Koabsorption ausgewaschenen  $\text{CO}_2$  ausgast und in das Rohgas zurückgeführt wird. Das restliche  $\text{CO}_2$  wird durch Ausstrippen der verbliebenen, noch teilbeladenen Waschlösung mit im wesentlichen stickstoffhaltigem Gas aus ihr entfernt. Danach wird sie in einem weiteren Schritt auf nahezu Umgebungsdruck entspannt. In einer mittels Sumpfaufkocher beheizten Abtriebskolonne wird der in ihr verbliebene Schwefelwasserstoff von ihr abgetrennt und als Rohstoff an eine Claus-Anlage abgegeben.

Bei dem in dieser Patentschrift US-5 240 476 (Hegarty) mitgeteilten Verfahren wird der in der Luftzerlegung anfallende Abfallstickstoff zur Abtrennung des  $\text{CO}_2$  von der beladenen Waschlösung verwendet. Daher ist dieses Verfahren auf den Einsatz im nahen Umfeld einer mittels partieller Oxidation

betriebsenen Kohlevergasung beschränkt und daher ungeeignet für die Reinigung von rohem Erdgas analog für Synthesegas ohne  $N_2$ . Dazu wird das mit hohem apparativen Aufwand eingesetzte Rohgas in zwei Stufen in einzelnen, in Reihe geschalteten Absorptionskolonnen mit Lösung behandelt.

Zum hier einschlägigen technologischen Umfeld sei, soweit Patentliteratur betroffen ist, noch auf die EP-0 033 029-A1 bzw. die entsprechende US-4 242 108, die EP-1 004 344 bzw. die entsprechende DE-198 54 353-A1, die EP-0 520 316-A1, die US-4 498 911 mit einer großen Menge an  $CO_2$  im Gas, verwiesen, um nur einige Beispiele zu nennen.

Ein weiteres gattungsgemäßes Verfahren ist aus der DE-32 22 382-C2 bekannt, bei dem das zu reinigende Gas zunächst durch einen ersten Absorber geführt und dann dort mit einem vollständig regenerierten Lösungsmittel in Kontakt gebracht wird. Das beladene Lösungsmittel wird über einen Erhitzer einem Abflash-Kessel und die dort freigesetzten Gase einem zweiten Absorber zugeführt, wo sie wieder mit vollständig regeneriertem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden. Dabei wird allerdings nur ein Claus-Gas mit 33 Vol.-%  $H_2S$  erreicht, wie dies weiter unten noch näher dargestellt ist.

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer Lösung, mit der Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen einerseits möglichst selektiv entfernbar sind, was zum einen zu einem geringen Kohlendioxidgehalt im Sauer gas führt und zum anderen den Nachteil hohen apparativen Aufwandes zur  $CO_2$ -Abtrennung vermeidet.

Mit einem Verfahren der eingangs bezeichneten Art wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruches gelöst. Mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise werden eine Reihe von Vorteilen erreicht,

- 5 -

z.B. die spezifizierungsgerechte Produktion eines Claus-Gases, ausgehend von den ungünstigen Verhältnissen von  $H_2S$  zu  $CO_2$  im Feedgas sowie die zusätzliche Gewinnung von nahezu reinem  $CO_2$  bei erhöhtem Druck.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen, wobei es besonders vorteilhaft sein kann, wenn das beladene Absorbens nach der zweiten Absorptionsstufe und vor dem Eintritt in die Desorptionsstufe erwärmt wird, wobei die Erwärmung im indirekten Wärmetausch mit dem von der Desorptionsstufe kommenden Absorbensstrom erfolgt.

Eine weitere Verbesserung der Wirkung der erfindungsgemäßen Verfahrensweise kann nach der Erfindung darin bestehen, daß nach der zweiten Absorptionsstufe eine Flashstufe vorgesehen ist, in welcher das beladene Absorbens aus der zweiten Absorptionsstufe entspannt wird und das frei werdende Flashgas, welches im wesentlichen  $CO_2$  und Anteile an  $H_2S$  enthält, in eine mindestens indirekt der zweiten Absorberstufe zuführende Leitung und das Absorbens in die Desorptionsstufe geleitet wird.

Zur weiteren Abreicherung des noch in dem die zweite Absorptionskolonne verlassenden angereicherten Absorptionsmittels enthaltenen Kohlendioxids wird das Absorptionsmittel in einen Flashbehälter bei erniedrigtem Druck entspannt. Die entstehende Gasphase wird mittels eines Flashgaskompressors der zweiten Absorptionskolonne wieder zugeführt. Dabei kann in Ausgestaltung nach der Erfindung vorgesehen sein, daß direkt vor der zweiten Absorptionsstufe eine Flashstufe angeordnet ist, in welcher das aus der Kondensationsstufe kommende Absorbens entspannt wird und das frei werdende Wertgas, welches im wesentlichen Kohlenwasserstoffe,  $H_2S$  und  $CO_2$  enthält, in die erste Absorptionsstufe zurückgeführt wird.

Neben den weiteren, weiter unten angegebenen Vorteilen der Erfindung ist es erfindungsgemäß zweckmäßig, wenn die Absorption bei einem Betriebsdruck von 10 bis 150 bar erfolgt und/oder eine Temperaturerhöhung des vom Absorber kommenden, angereicherten Absorptionsmittels auf 50 bis 200°C vorgenommen wird.

Enthält der den Hochdruck-Flashbehälter verlassende Hauptstrom des Absorptionsmittels eine noch zu hohe Menge an Kohlendioxid, kann in weiterer Ausgestaltung der Erfindung vorgesehen sein, daß die den Hochdruck-Flashbehälter verlassende angereicherte Absorptionslösung in einem Niederdruckflash entspannt wird, wobei das Flashgas mittels eines gemeinsamen Verdichters der zweiten Absorptionskolonne zusammen mit dem Flashgas aus der Flashstufe zugeführt wird und wobei die den Niederdruckflash verlassende Absorptionslösung auf den Kopf der Desorptionskolonne geführt wird.

Die bei erniedrigtem Druck geflashten Absorptionsmittelströme des Haupt- und des Teilkreislaufes werden in der Desorptionskolonne entspannt, wo am Sumpf der Kolonne durch Strippen mittels Strippdampf oder Strippgas der nahezu sauergasfreie, regenerierte Absorptionsmittelstrom anfällt. Erfindungsgemäß wird dann am Kopf der Desorptionskolonne eine konzentrierte Sauergasfraktion mit dem gewünschten hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen gewonnen. Der am Kopf der Desorptionskolonne austretende Sauergasstrom wird zur Absorptionsmittelrückgewinnung noch mittels eines Kondensators gekühlt.

Ebenso wird zur Absorptionsmittelrückgewinnung auch das Flashgas des Niederdruck-Flashbehälters durch einen Kühler gekühlt, bevor das Flashgas zum Flashgaskompressor geführt wird. Das am Kopf der zweiten Absorptionskolonne bei erhöhtem Druck gewonnene, nahezu reine Kohlendioxid kann entweder



im Prozeß weiter verwendet werden oder als verkaufsfähiges Produkt gewonnen werden oder zum Zwecke der Re-Injektion in Erdgas und Erdölfelder aufgrund des bereits erhöhten Vor-druckes genutzt werden. Das erhöhte Druckniveau kann mittels einer Expandermaschine zur Energierückgewinnung genutzt werden.

Gegenüber der weiter oben beschriebenen konventionellen Verfahrensweise, bei der die Aufkonzentration der Schwefelkomponenten mittels eines nachgeschalteten zweiten Absorptionskreislaufes erfolgt, wofür das wenig Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen enthaltende Sauergas mittels eines Kompressors auf den notwendigen Absorptionsdruck gebracht werden muß, hat die hier beschriebene erfindungsgemäße Verfahrensweise den entscheidenden Vorteil, daß ein großer Teil des Sauergases durch Entspannen bei höherem Druck und erhöhter Temperatur bereits das für die Absorption mit physikalischen Absorptionsmitteln notwendige hohe Druckniveau besitzt und daher dieser Teilstrom nicht mehr komprimiert werden muß.

Mit der Absorption dieser Flashgase in der Nebenstromabsorption wird die Selektivität für Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen in bezug auf Kohlendioxid bereits deutlich gesteigert und führt damit zu einer erhöhten Konzentration von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen im Sauergas.

Weiter erhöhen läßt sich die Selektivität für Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen in bezug auf Kohlendioxid mittels der Einbeziehung der weiteren Niederdruck-Flashstufen mit Verdichtung und Rückförderung zur zweiten Absorptionskolonne, so daß auch für Einsatzgase, die ein sehr ungünstiges Verhältnis von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen zu Kohlendioxid von z.B.

1 : 40 aufweisen, eine Konzentration von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen im Sauer gas von größer 50 mol% mit dieser vorteilhaften Verfahrensweise erzielt werden kann.

Die gewünschte Konzentration der Schwefelkomponenten im Sauer gas läßt sich weiterhin über den Druck der Niederdruck-Flashstufe einstellen, wobei für die meisten Anwendungsfälle ein vorteilhafter Druck zwischen 3 bis 10 bar resultiert, was bei der Rückverdichtung der Niederdruck-Flashgase zu weiteren deutlichen Einsparungen an Betriebs- und Investitionskosten im Vergleich zu einer konventionellen zweistufigen Absorption führt.

Weitere Vorteile, Einzelheiten und Merkmale der Erfindung ergeben sich aufgrund der nachfolgenden Beschreibung sowie anhand der Zeichnung. Diese zeigt in

Fig. 1 ein Anlagenschaltbild nach der Erfindung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie in

Fig. 2 ein konventionelles Anlagenschaltbild mit gleichen Bezugszeichen.

In dem Schaubild sind alle Leitungen und Prozeßströme mit den Ziffern 1 bis 30 bezeichnet, während alle eingesetzten Anlagenteile die Bezugsziffer 41 ff. tragen.

Die in Fig. 1 dargestellte Anlage weist zunächst eine erste mit 41 bezeichnete Absorptionskolonne, im Schaltbild links dargestellt, auf, die mit dem Erd- bzw. Synthesegas über die Leitung 1 beschickt wird, das die Absorptionskolonne von unten nach oben durchströmt und oben über die Leitung 2 als

gereinigtes Gas verläßt. Dabei wird das Feedgas 1 zum Sumpf der Absorptionskolonne 41 geführt. Die im Gas enthaltenen Sauerstoffkomponenten werden im Gegenstrom von der im Kopf der Absorptionskolonne 41 aufgegebenen regenerierten Lösung 14 entfernt, wobei die in der Absorptionskolonne 41 enthaltenen Stoffaustauschelemente für die notwendige Stoffübertragung sorgen.

Das aus dem Sumpf der Absorptionskolonne 41 abgezogene, mit Sauerstoff beladene Absorptionsmittel (Leitung 3) wird einem Recyclegas-Flashbehälter 42 zugeführt und dort entspannt und im Kreislauf über einen Recyclegas-Verdichter 43 und die Leitung 4 in den Sumpf der Absorptionskolonne 41 zurückgeführt, insbesondere dann, wenn die im Absorptionsmittel gelösten Gaswertstoffe, wie Kohlenwasserstoff, Wasserstoff oder Kohlenmonoxid, zurückgewonnen werden sollen.

In der weiteren Prozeßführung wird die den Recyclegas-Flashbehälter 42 verlassende Lösung über die Leitung 5 einem ersten Wärmetauscher 44 zugeführt und dort vorgewärmt, dann über die Leitung 6 einem weiteren Wärmetauscher 46 zur weiteren Erwärmung zugeführt und von dort zu einem Hochdruck-Flashbehälter 47 geleitet. Die im Hochdruckflash freiwerdende Gasphase wird über die Leitung 8 zu einem Kühler 48 geleitet, während das anfallende Kondensat über Leitungen 11, 24 der im Prozeß vorgesehenen Desorptionskolonne 50 zugeleitet wird, wobei hier zur Erhöhung der Selektivität für Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen neben dem Hochdruck-Flashbehälter 47 ein Niederdruck-Flashbehälter 56 im Leitungsweg 20, 25 eingebaut ist.

Das den Kühler 48 verlassende Flashgas aus den Leitungen 8 und 23 wird dem Sumpf einer zweiten Absorptionskolonne 49 zugeführt. Im Gegenstrom wird dem Kopf der zweiten Absorptionskolonne 49 über die Leitung 15, 16, 17 als Teilstrom

regeneriertes Absorptionsmittel zugeführt, das vom Sumpf der Desorptionskolonne 50 über Wärmetauscher 52 und 54 zugeleitet wird. Über die Leitung 10 verläßt die zweite Absorptionskolonne 49 am Kopf reines  $\text{CO}_2$  als Wertstoff. Das dort in der Kolonne 49 anfallende angereicherte Absorptionsmittel wird über die Leitung 18 zur weiteren Erhöhung der Selektivität von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen in einem Flashbehälter 55 entspannt, wobei das Absorptionsmittel als Teilstrom 26 über einen Wärmetauscher 52 und die Leitung 27 dem Kopf der Desorptionskolonne 50 zugeleitet wird.

Der zweite Teilstrom des den Desorber 50 verlassenden Absorptionsmittels wird über die Leitung 12 dem oben schon genannten ersten Wärmetauscher 44 des den Flashbehälter 42 verlassenden Lösungsmittelstromes zugeführt. Nach Durchgang durch den Wärmetauscher 44 wird das regenerierte Absorptionsmittel über die Leitungen 13, 14 durch den Kühler 60 gekühlt und dem Kopf der Absorptionskolonne 41 zugeführt.

Erkennbar wird mit der erfindungsgemäßen Verschaltung der unterschiedlichen Anlageteile das Ziel der Erfindung in besonders günstiger Weise erreicht, nämlich mittels Absorption entfernte Sauerstoffkomponenten, d.h. die Schwefelwasserstoffe und organischen Schwefelverbindungen möglichst effektiv aufzuarbeiten, um ein möglichst  $\text{H}_2\text{S}$ -reiches Claus-Gas zu erreichen, das bei mit Pfeil 29 bezeichnet das Anlagensystem verläßt, wobei gleichzeitig nahezu reines  $\text{CO}_2$  als Wertstoff gewonnen wird. Dabei ist es möglich, wie dies die Erfindung vorsieht, das Absorptionsmittel bei einem erhöhten Druck mittels der von der Desorptionskolonne 50 kommenden heißen regenerierten Lösung 12 im Wärmetauscher 44 vorzuwärmen, wobei der Druckwert zwischen dem Druck der Absorptionskolonne 41 und dem Druck der Desorptionskolonne 50 eingestellt wird.

In Fig. 2 ist ein konventionelles Anlagenschaltbild zur Vereinfachung der nachfolgenden Vergleiche wiedergegeben, wobei die gleichen Anlageteile die hier verwendeten Bezugszeichen tragen. Das hier beschriebene Beispiel enthält keine Recyclegas-Flashstufe 42 und ebenso keinen Recyclegas-Kompresor 43. Als Beispiel sei ein Gas mit einem Mengenstrom von 10000 kmol/h mit folgender Zusammensetzung angenommen:

CO<sub>2</sub> mit 201 kmol/h, H<sub>2</sub> mit 66 kmol/h, N<sub>2</sub> mit 15 kmol/h, CH<sub>4</sub> mit 29 kmol/h, CO<sub>2</sub> mit 3572 kmol/h, H<sub>2</sub>S mit 100 kmol/h und 17,5 kmol/h Wasserdampf. Die sich für diese Beispiele ergebenden Ströme für die erfindungsgemäße Verfahrensweise sind in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgeführt:

	Gasmen- genstrom	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	Temp	Pres	Absorptionsmit- telvolumenstrom
Strom-Nr.	kmol/h	kmol/h	kmol/h	°C	bar	m <sup>3</sup> /h
1	100000.0	100.0	3571.7	40	61	-
2	9727.7	0.004	2805.7	0	60.2	-
8	695.0	49.3	617.3	140	40	-
19	274.5	64.1	209.9	21.6	4	-
21	184.7	31.0	131.9	129	4	-
9	1119.2	144.2	959.1	20	40	-
10	725.0	0.016	711.2	45	40	-
29	163.6	100.0	54.8	40	1.4	-
5	-	100.0	766.0	7.7	60.4	202
12	-	0.0007	0.0	163.4	5	183
15	-	0.0007	0.0	163.4	5	63
11	-	50.8	148.8	139	40	197
25	-	19.7	16.8	129	4	179
26	-	80.1	37.4	22	4	61
18	-	144.1	247.3	47	40	86

Tabelle 2: Gerechnetes Gegenbeispiel einer typischen Absorber/Desorberschaltung gemäß Fig. 2.

	Gasmen- genstrom	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>	Temp	Pres	Absorptionsmit- telvolumenstrom
Strom-Nr.	kmol/h	kmol/h	kmol/h	°C	bar	m <sup>3</sup> /h
1	10000.0	100.0	3571.7	40	61	-
2	9129.3	0.0130	2829.8	-1	60.2	-
9	870.7	100.0	741.9	12.6	1.4	-
						-
5	-	100.0	741.9	7.3	60.4	199
11	-	0.001	0.0	142.7	67	156

Wie sich aus der obigen Tabelle ergibt ist für ein Einsatzgas mit einem sehr ungünstigen H<sub>2</sub>S- zu CO<sub>2</sub> -Verhältnis von 31 : 36 gleichwohl eine sehr gute Claus-Qualität von 60 Vol.-% H<sub>2</sub>S zu erzielen, so daß das Claus-Gas mit einer einfachen Standard-Claus-Anlage weiterverarbeitet werden kann. Wie sich aus der Tabelle 2, die eine herkömmliche Verfahrensweise darstellt, ergibt, ist diese gute Qualität mit der erfindungsgemäßen Verfahrensweise zu erzielen, obgleich das H<sub>2</sub>S- zu CO<sub>2</sub>-Verhältnis schlechter ist als im Beispiel nach dem Stand der Technik (hier 1 : 36, dort 1 : 26). Nach dem Stand der Technik gemäß Tabelle 2 wird außerdem nur ein Claus-Gas mit 33 Vol.-% H<sub>2</sub>S erzielt, was dazu führt, daß die Claus-Anlage deutlich aufwendiger zu gestalten wäre, als nach der erfindungsgemäßen Verfahrensweise.

Würde ein Einsatzgas mit einem H<sub>2</sub>S-Verhältnis von 1 : 36 eingesetzt, wie hier bei der Erfindung möglich, ergäbe dies nach

dem Stand der Technik nur ein Claus-Gas von ca. 22 Vol.-%, was zu einer weiteren, deutlichen Vergrößerung der benötigten Claus-Anlage führen würde.

Zusammenfassend ist daher festzustellen, daß das Zusammenwirken der in den Ansprüchen genannten Elemente, wie Flashkessel 47, 56, zweite Absorptionskolonne 49 und in weiterer Ausgestaltung der Einsatz des Flashbehälters 55, eine überraschend hohe Selektivität ergibt, die zu einem Claus-Gas von ca. 60 Vol.-%  $H_2S$  führt.

Die Verwendung des Flashbehälters 55, der normalerweise in physikalischen Absorptionsprozessen als sogenannter Recycle-gas-Flashbehälter zum Zwecke der Rückgewinnung von co-absorbierten Wertstoffkomponenten, wie Kohlenwasserstoffen bei der Erdgaswäsche, von CO bzw.  $H_2$  bei der Synthesegaserzeugung, dient, bewirkt durch das Flashen des ablaufenden Stromes 18 eine deutliche Erhöhung der  $H_2S/CO_2$ -Selektivität.

Patentansprüche:

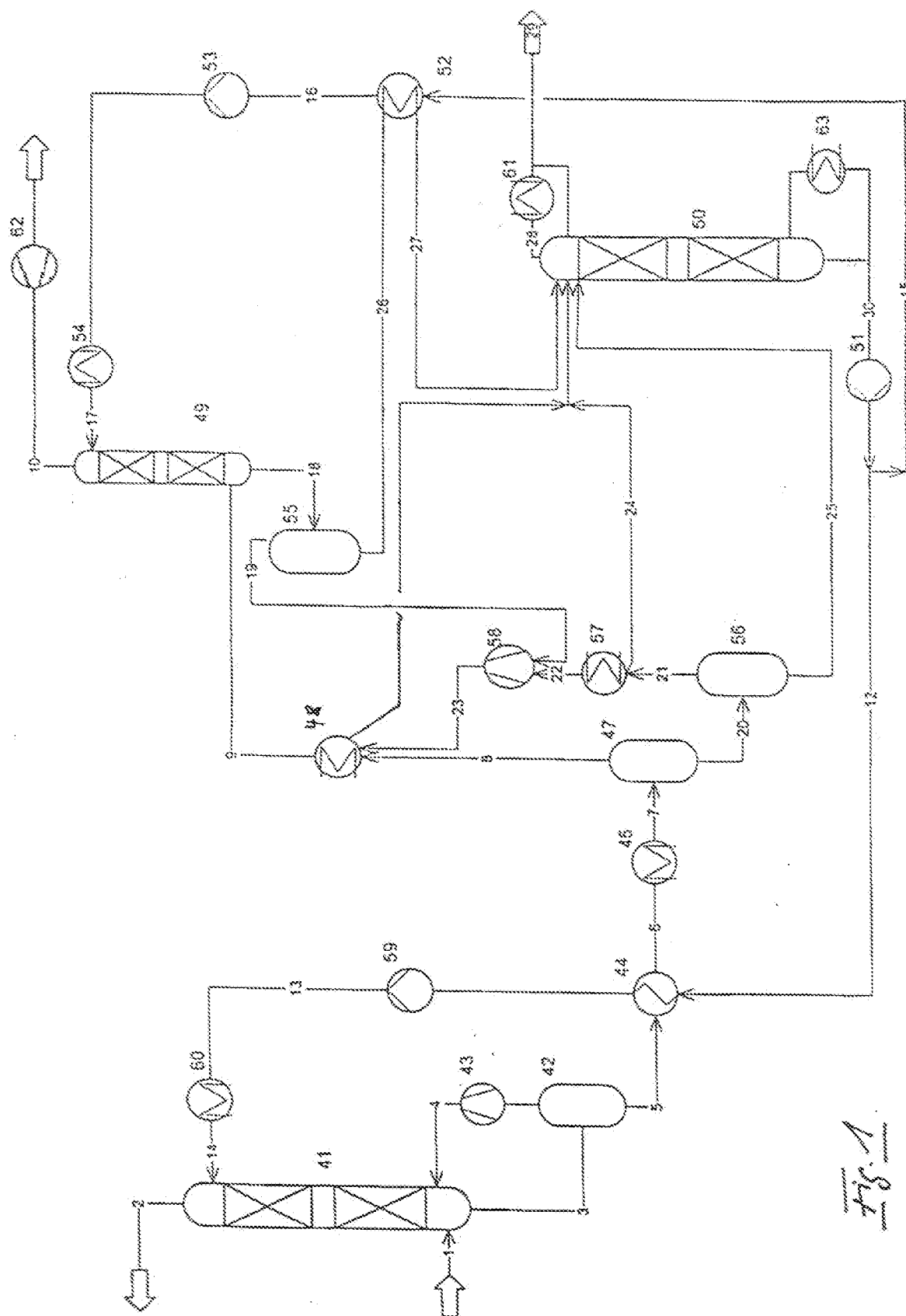
1. Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoffen, organischen Schwefelkomponenten und CO<sub>2</sub> aus Rohgasen, wie z.B. Erdgas oder Synthesegas, unter Verwendung einer ersten Absorptionsstufe (41) und einer zweiten Absorptionsstufe (49) zur Abtrennung von im wesentlichen reinem CO<sub>2</sub> und der Verwendung einer Desorptionsstufe (50) zur Gewinnung eines schwefelwasserstoffreichen Gases, wobei das regenerierte Absorbens aus der Desorptionsstufe (50) den beiden Absorptionsstufen (41,49) wieder zugeleitet wird, wobei als Absorbens ein chemisch nicht aktives Lösungsmittel eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das von der ersten Absorptionsstufe (41) kommende, mit Schwefelwasserstoff, organischen Schwefelverbindungen und CO<sub>2</sub> angereicherte Absorptionsmittel bei einem erhöhten Druck, der sich zwischen dem Druck der Absorptionskolonne (41) und dem Druck der Desorptionskolonne (50) befindet, mit der von der Desorptionsstufe (50) kommenden heißen, regenerierten Lösung (12) in einem Wärmetauscher (44) vorgewärmt und dann bei dem gewählten höheren Druck in einem Hochdruck-Flashbehälter (47) entspannt wird, wobei der bei dem erhöhten Druck freiwerdende Gasstrom in einem Kondensator (48) gekühlt und dann der zweiten Absorptionsstufe (49) zugeführt wird, in der die Schwefelkomponenten mittels des (eingangs erwähnten) Teilstromes des von der Desorptionsstufe (50) kommenden regenerierten Absorptionsmittels (15,16,17) vollständig entfernt werden, wobei das Absorptionsmittel aus der zweiten Absorptionsstufe (49) in die Desorptionsstufe (50) zurückgeführt (26/27) wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das beladene Absorbens (18) nach der zweiten Absorptions-



stufe (49) und vor dem Eintritt in die Desorptionsstufe erwärmt wird, wobei die Erwärmung im indirekten Wärmetausch (52) mit dem von der Desorptionsstufe kommenden Absorbensstrom (15) erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß nach der zweiten Absorptionsstufe (49) eine Flashstufe (55) vorgesehen ist, in welcher das beladene Absorbens aus der zweiten Absorptionsstufe entspannt wird und das frei werdende Flashgas (19), welches im wesentlichen  $\text{CO}_2$  und Anteile an  $\text{H}_2\text{S}$  enthält, in eine mindestens indirekt der zweiten Absorberstufe zuführende Leitung und das Absorbens (26) in die Desorptionsstufe geleitet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß direkt vor der zweiten Absorptionsstufe (49) eine Flashstufe (55) angeordnet ist, in welcher das aus der Kondensationsstufe (48) kommende Absorbens (9) entspannt wird und das frei werdende Wertgas, welches im wesentlichen Kohlenwasserstoffe,  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{CO}_2$  enthält, in die erste Absorptionsstufe (41) zurückgeführt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorption bei einem Betriebsdruck von 10 bis 150 bar erfolgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1 oder einem der folgenden, dadurch gekennzeichnet, daß eine Temperaturerhöhung des vom Absorber kommenden, angereicherten Absorptionsmittel auf 50 bis 200°C vorgenommen wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
daß die den Hochdruck-Flashbehälter (47) verlassende angereicherte Absorptionslösung in einem Niederdruckflash (56) entspannt wird, wobei das Flashgas mittels eines gemeinsamen Verdichters (58) der zweiten Absorptionskolonne (49) zusammen mit dem Flashgas aus der Flashstufe (55) zugeführt wird und wobei die den Niederdruckflash (56) verlassende Absorptionslösung auf den Kopf der Desorptionskolonne geführt wird.



4

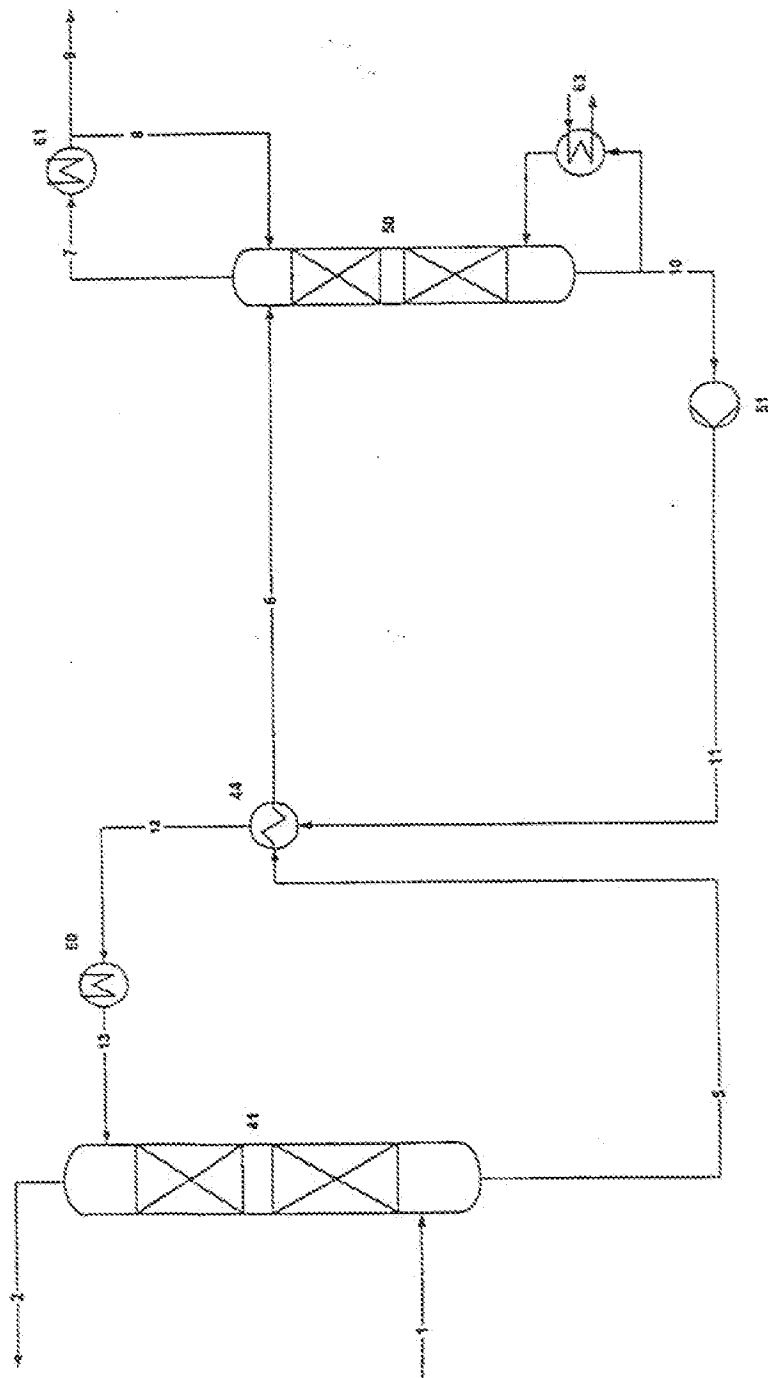


Fig. 2

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
7. Oktober 2004 (07.10.2004)

PCT

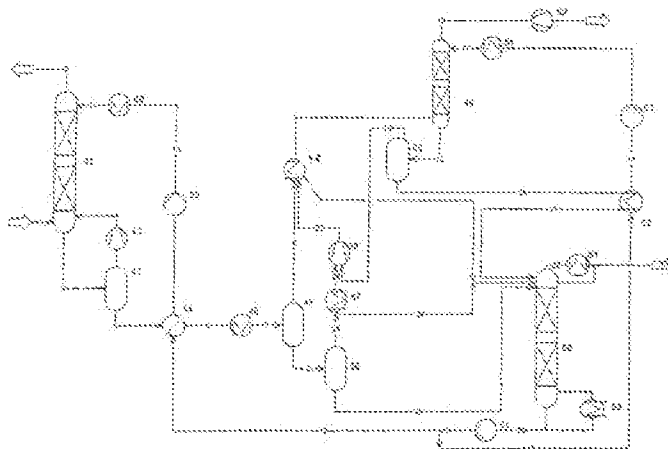
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/085036 A3**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01D 53/14**, (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
C10K 1/14, C01B 3/52 **US**): **UHDE GMBH** [DE/DE]; Friedrich-Uhde-Strasse 15,  
44141 Dortmund (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/003085 (72) Erfinder; und
- (22) Internationales Anmeldedatum: 24. März 2004 (24.03.2004) (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MENZEL, Johannes**  
[DE/DE]; Krummer Weg 8, 45731 Waltrup (DE).
- (25) Erreichungssprache: Deutsch (74) Anwälte: **DABRINGHAUS, Walter** usw.; Rosa-Luxem-  
burg-Strasse 18, 44141 Dortmund (DE).
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
- (30) Angaben zur Priorität: 103 13 438.7 26. März 2003 (26.03.2003) DE

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE SELECTIVE REMOVAL OF HYDROGEN SULPHIDE AND CO<sub>2</sub> FROM CRUDE GAS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN ENTFERNUNG VON SCHWEFELWASSERSTOFF UND CO<sub>2</sub> AUS  
ROHGAS



(57) Abstract: The invention relates to a method for the selective removal of hydrogen sulphide, organic sulphur constituents and CO<sub>2</sub> from crude gas, using a first and a second absorption stage (41 and 49) for separating essentially pure CO<sub>2</sub>. The aim of the invention is to provide a solution enabling hydrogen sulphide and organic sulphur compounds, inter alia, to be removed as selectively as possible. To this end, the absorbent from the first absorption stage (41), enriched with hydrogen sulfide and CO<sub>2</sub>, inter alia, is pre-heated in a heat exchanger (44) at an increased pressure, with the hot, regenerated solution (12) from the desorption stage (50), and is then expanded in a high-pressure flash container (47) at the selected higher pressure. The gas flow released at the increased pressure is cooled in a condenser (48), and is then supplied to the second absorption stage (49) in which the sulphur constituents are fully removed by means of a partial flow of the regenerated absorbent (15, 16, 17) from the desorption stage (50). The absorbent from the second absorption stage (49) is redirected (26/27) into the desorption stage (50).

(57) Zusammenfassung: Mit einem Verfahren zur selektiven Entfernung von Schwefelwasserstoffen, organischen Schwefelkomponenten und CO<sub>2</sub> aus Rohgasen, unter Verwendung einer ersten und einer zweiten Absorptionsstufe (41 bzw. 49) zur Abtrennung von im wesentlichen reinem CO<sub>2</sub> soll eine Lösung geschaffen werden, mit der u.a. Schwefelwasserstoff und organische Schwefelverbindungen möglichst selektiv entfernbar sind. Dies wird dadurch erreicht, daß das von der ersten Absorptionsstufe (41) kommende, u.a. mit Schwefelwasserstoff und CO<sub>2</sub>

WO 2004/085036 A3



GB, GD, GE, GH, GM, HE, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

#### Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, EG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(88) Veröffentlichungsdatum des Internationalen

Recherchenberichts: 25. November 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

#### Erklärungen gemäß Regel 4.17:

- hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für den folgenden Bestimmungsstaat US
- Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

angereicherte Absorptionsmittel bei einem erhöhten Druck mit der von der Desorptionsstufe (50) kommenden heißen, regenerierten Lösung (12) in einem Wärmetauscher (44) vorgewärmt und dann bei dem gewählten höheren Druck in einem Hochdruck-Flashbehälter (47) entspannt wird, wobei der bei dem erhöhten Druck freiwerdende Gasstrom in einem Kondensator (48) gekühlt und dann der zweiten Absorptionsstufe (49) zugeführt wird, in der die Schwefelkomponenten mittels eines Teilstromes des von der Desorptionsstufe (50) kommenden regenerierten Absorptionsmittels (15,16,17) vollständig entfernt werden, wobei das Absorptionsmittel aus der zweiten Absorptionsstufe (49) in die Desorptionsstufe (50) zurückgeführt (26/27) wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/EP2004/003085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 7	B01D53/14	C10K1/14 C01B3/52
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 7	B01D	C10K C01B
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 820 837 A (MARJANOVICH BARRY S ET AL) 13 October 1998 (1998-10-13) column 3, line 66 - column 5, line 62; figure 1	1-7
A	US 4 997 630 A (HEFNER WERNER ET AL) 5 March 1991 (1991-03-05) column 5, line 32 - column 6, line 37; figure 1	1-7
A	US 5 137 550 A (HEGARTY WILLIAM P ET AL) 11 August 1992 (1992-08-11) column 3, line 59 - column 6, line 11; figures 2,3	1-7
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *C* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 September 2004		21/09/2004
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-78) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,		Authorized officer

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5820837	A	13-10-1998	CA	2177449 A1	21-11-1997
US 4997630	A	05-03-1991	DE	3408851 A1	12-09-1985
			AT	54060 T	15-07-1990
			CA	1291321 C	29-10-1991
			DE	3578379 D1	02-08-1990
			EP	0159495 A2	30-10-1985
			JP	1732509 C	17-02-1993
			JP	4021521 B	10-04-1992
			JP	61008112 A	14-01-1986
			NO	850923 A ,C	11-09-1985
US 5137550	A	11-08-1992	NONE		



## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/003085

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 801D53/14 C10K1/14 C01B3/52

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01D C10K C01B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	US 5 820 837 A (MARJANOVICH BARRY S ET AL) 13. Oktober 1998 (1998-10-13) Spalte 3, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 62; Abbildung 1	1-7
A	US 4 997 630 A (HEFNER WERNER ET AL) 5. März 1991 (1991-03-05) Spalte 5, Zeile 32 - Spalte 6, Zeile 37; Abbildung 1	1-7
A	US 5 137 550 A (HEGARTY WILLIAM P ET AL) 11. August 1992 (1992-08-11) Spalte 3, Zeile 59 - Spalte 6, Zeile 11; Abbildungen 2,3	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

## \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. September 2004

21/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk

Bevollmächtigter Bediensteter

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5820837	A	13-10-1998	CA	2177449 A1	21-11-1997
US 4997630	A	05-03-1991	DE	3408851 A1	12-09-1985
			AT	54060 T	15-07-1990
			CA	1291321 C	29-10-1991
			DE	3578379 D1	02-08-1990
			EP	0159495 A2	30-10-1985
			JP	1732509 C	17-02-1993
			JP	4021521 B	10-04-1992
			JP	61008112 A	14-01-1986
US 5137550	A	11-08-1992	NO	850923 A ,C	11-09-1985
			KEINE		